ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 19 JUILLET 1943.

PRÉSIDENCE DE M. GABRIEL BERTRAND.

MEMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** annonce à l'Académie que la prochaine séance annuelle des prix aura lieu le lundi 20 décembre 1943.

MAGNÉTISME TERRESTRE. — *Sur les perturbations magnétiques à début brusque. Sens des débuts brusques.* Note de M. **Charles Maurain**.

J'ai donné récemment les répartitions annuelle et diurne des débuts brusques (DB) de perturbations magnétiques, en ce qui concerne leur fréquence et leur amplitude, d'après 350 cas de DB relevés sur les enregistreurs de la Station magnétique française, au cours des 60 années 1883-1942 (1). Je rappelle que cette Station a été située successivement, non loin de Paris, à Saint-Maur (1883-1900), Val-Joyeux (1901-1935), Chambon-la-Forêt (depuis 1936).

Relativement au sens de ces DB, les choses se présentent de la manière suivante : dans beaucoup de cas, le DB est un impetus net, dont le sens est bien déterminé; il est noté comme positif s'il correspond à un accroissement de l'élément, Composantes horizontale et verticale H et Z, Déclinaison D. Il arrive assez souvent, surtout sur H et D, que la variation principale est précédée d'une petite variation de sens inverse; généralement, cette petite variation est beaucoup plus faible que la principale, et l'on affecte alors au DB le sens de la variation principale; dans certains cas, surtout sur D, le premier mouvement est presque aussi important que le second; on conserve alors le signe de la variation principale, mais en l'affectant d'un point d'interrogation ?. On fait de même dans les cas rares où le sens du DB est douteux pour quelque autre raison. Enfin dans certains cas on ne peut indiquer un sens parce que le début n'est pas marqué sur l'élément considéré ou l'est insuffisamment.

Dans ces conditions, les résultats relatifs aux 350 DB notés dans les trois observatoires successifs sont les suivants :

---

(1) *Comptes rendus*, **217**, 1943, p. 8.

Pour H, tous les DB sont +, dont 2 seulement avec un ?.

Pour D, les DB sont généralement + (c'est-à-dire vers l'Ouest, la Déclinaison étant occidentale dans la région parisienne), ce caractère se retrouvant pour les trois observatoires. Le détail est le suivant : 299 +, dont 17 avec un ?, soit 85,4 % ; 30 —, dont 10 avec un ?; et 21 cas dans lesquels on ne peut indiquer de sens.

Pour Z, les résultats ne sont pas les mêmes pour les trois observatoires : pour Saint-Maur et Val-Joyeux, tous les DB sont —, sauf un seul cas +, dans lequel le DB est d'ailleurs très peu marqué, et 4 cas dans lesquels on ne peut indiquer un sens (295 — dont 2 avec ?, 1 + faible, 4 nuls). Au contraire, pour Chambon-la-Forêt, les DB sur Z sont très généralement + (34 +, 2 —, tous deux avec ?, et 14 cas où il n'y a pas sur Z de variation sensible; ce dernier fait provient en grande partie de ce que la sensibilité de l'enregistreur de Z dans le nouvel observatoire de Chambon a d'abord été plus faible que dans les observatoires précédents).

En résumé, on peut dire que les DB sont toujours + sur H et généralement + sur D dans les trois observatoires successifs de la région parisienne, mais que, sur Z, ils sont très généralement — à Saint-Maur et au Val-Joyeux, et + à Chambon. Ce dernier observatoire est à 88^{km} au sud du point médian des deux autres, qui sont sensiblement à la même latitude de part et d'autre de Paris.

A Chambon sont en service, conjointement avec les enregistreurs Mascart, dont les graphiques ont été utilisés dans ce travail, des enregistreurs La Cour à marche un peu plus rapide; j'ai contrôlé que les sens des DB sont les mêmes sur les deux enregistreurs. Pendant l'année 1936, les éléments magnétiques ont été enregistrés à la fois au Val-Joyeux et à Chambon : les DB sur Z simultanés à ces deux observatoires sont — au Val-Joyeux et + à Chambon. D'autre part les DB sur Z à l'observatoire de Nantes sont — aussi bien avant qu'après 1936, date à laquelle a commencé à fonctionner l'observatoire de Chambon.

Le fait intéressant que les DB sur Z sont à Chambon de sens inverse à celui qui existe à Saint-Maur, Val-Joyeux et Nantes, m'a conduit à rechercher le sens des DB sur les éléments magnétiques dans des observatoires situés en diverses régions du Globe. Pour tous les cas où cela m'a été possible, je l'ai fait sur les graphiques magnétiques reproduits, pour les jours les plus troublés, dans les publications d'un certain nombre d'observatoires; dans d'autres publications est donnée une description des perturbations, dans laquelle le sens des déviations est indiqué; pour quelques observatoires ont été faites des études statistiques : Batavia (van Bemmelen), Zikawei (de Moidrey), Ebro (Rodès), Watheroo (Mc Nish). Les nombres de cas examinés dans les divers observatoires indiqués ci-dessus sont plus ou moins grands, mais suffisants pour se faire une idée des phénomènes, qui sont les suivants.

Les DB sur H sont très généralement + sur toute la Terre; les cas très

rares (7 seulement) pour lesquels une variation brusque sur H est — ne correspondent peut-être pas à des DB bien caractérisés.

Pour les deux autres éléments, les choses se présentent de manière différente. Sur Z les DB sont généralement + dans les 12 observatoires suivants, rangés par ordre de latitude, dont trois sont dans l'hémisphère sud : Rude-Scov, Kew, Greenwich, Abinger, Uccle, Falmouth, Chambon, Ebro, Tokio, Huancayo, Apia, Cape-Town. Ils sont généralement — dans les 10 observatoires suivants, dont un dans l'hémisphère sud : Eskdalemuir, Potsdam, Seddin, Val-Joyeux, Saint-Maur, Nantes, Zikawei, Helwan, Alibag, Batavia. Enfin ils sont tantôt +, tantôt —, dans les 5 observatoires suivants, dont 2 dans l'hémisphère sud : Sitka, Ekaterinbourg, Cheltenham, Buitenzorg, Watheroo. Cette répartition montre que le sens des DB sur la composante verticale est lié à la situation *locale* de la station; les sens généraux de ces DB peuvent être inverses en des stations voisines, comme c'est le cas pour les stations françaises; d'après de Moidrey (*Études sur le magnétisme terrestre*, fasc. 1, 1908, p. 60), van Bemmelen a signalé que les DB sur Z sont de sens inverses à Batavia et Buitenzorg (en fait, à Batavia les DB sont généralement —, et à Buitenzorg tantôt +, tantôt —); d'autre part il y a des stations soit à DB +, soit à DB —, disséminées sur toute la Terre.

Relativement à D, le sens des DB est indiqué, dans ce qui suit, vers l'Ouest ou vers l'Est; on a d'ailleurs distingué dans la liste les observatoires pour lesquels une déviation vers l'Ouest par exemple correspond à une augmentation d'une Déclinaison occidentale ou à une diminution d'une Déclinaison orientale. Les DB sur D sont généralement vers l'Ouest dans les 14 observatoires suivants : 11 observatoires à D occidentale, Rude-Scov, Eskdalemnir, Stonyhurst, Greenwich, Abinger, Falmouth, Val-Joyeux, Saint-Maur, Chambon, Helwan, Cape-Town, et 3 observatoires à D orientale, Alibag, Batavia, Pilar (à Alibag et à Batavia la D est orientale, mais très faible). Les DB sont généralement vers l'Est dans les 3 observatoires suivants : 1 observatoire à D orientale, Apia, et 2 à D occidentale, Tokio et Zikawei. Enfin les DB sont tantôt vers l'Ouest, tantôt vers l'Est, dans les 11 observatoires suivants : Lerwick, Sitka, Ekaterinbourg, Potsdam, Uccle, Agincourt, Cheltenham, San Fernando, Huancayo, Maurice, Watheroo. Ainsi, les sens des DB sur la Déclinaison sont généralement vers l'Ouest, mais en certaines régions vers l'Est, et en de nombreux points tantôt vers l'Ouest, tantôt vers l'Est. Cette répartition, comme celle relative à la composante verticale Z, manifeste une influence locale.

M. **Henri Devaux** fait hommage à l'Académie d'un volume intitulé *Sur les phénomènes de mouillabilité et les applications de ces phénomènes*, par lui-même, MM. Paul Woog, Marcel Abribat, André Dognon et P. Lecomte du Noüy, publié à l'occasion de son Jubilé scientifique.

M. **Jules Richard** fait hommage à l'Académie du fascicule CV des *Résultats des campagnes scientifiques accomplies sur son yacht par Albert Ier, Prince souverain de Monaco : Mysidacés provenant des Campagnes du Prince Albert Ier de Monaco*, par Henri Nouvel.

NOMINATIONS.

M. le **Ministre de l'Agriculture et du Ravitaillement** invite l'Académie à se faire représenter à la cérémonie qui aura lieu à Bordeaux, le 2 août 1943, pour commémorer le cinquantième anniversaire de la mort de Chambrelent.

M. **Henri Devaux** est désigné.

La **Société technique et chimique de sucrerie de Belgique** invite l'Académie à se faire représenter à la séance organisée à la mémoire de M. le Chanoine Colin.

M. **Gabriel Bertrand** est désigné.

CORRESPONDANCE.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur l'existence de relations entre des fonctions contiguës de Painlevé.* Note [1] de M. **René Garnier**, présentée par M. Gaston Julia.

A la fin de son Mémoire sur les surfaces minima [2] Schwarz a énoncé sans démonstration le théorème suivant : il n'existe qu'un seul segment S de surface minima admettant un quadrilatère gauche Q comme frontière et ne possédant aucune singularité à son intérieur. Ce postulat, formulé également par G. Darboux [3], a été démontré et généralisé par M. Tibor Radó [4]; sa méthode utilise des propriétés des fonctions harmoniques et un théorème d'unicité pour les solutions de l'équation

$$(1+q^2)r - 2pqs + (1+p^2)t = 0.$$

Or on peut établir le même théorème au moyen de la théorie des équations différentielles; et ce mode de démonstration présente l'intérêt de faire apparaître une propriété remarquable des équations de Painlevé.

1. Le segment S est défini par les formules de Weierstrass

$$X = \mathcal{R}\int i(G^2 - H^2)\,dx, \qquad Y = \mathcal{R}\int (G^2 + H^2)\,dx, \qquad Z = \mathcal{R}\int 2iGH\,dx,$$

---

[1] Séance du 12 juillet 1943.

[2] *Gesamm. Mathem. Abhandl.*, Berlin, 1890, Band I, p. 111.

[3] *Leçons sur la théorie générale des surfaces*, t. I, 2e éd., Paris, 1914, p. 536.

[4] *Proceed. of the Nat. Acad. of Sc.*, 16, 1930, p. 247.

où $G(x)$ et $H(x)$ sont deux intégrales de l'équation linéaire

(E) $$Y'' + p(x)\,Y' + q(x)\,Y = 0,$$

avec

$$p(x) = \sum_{i=1}^{3} \frac{1}{x - \xi_i}, \qquad -q(x) = \sum_{j=1}^{3} \frac{\left(n_j - \frac{1}{2}\right)^2}{(x - \xi_j)^2} + \frac{d}{x(x-1)} + \frac{\alpha}{x(x-1)(x-t)},$$

et

$$\xi_1 = 0, \qquad \xi_2 = 1, \qquad \xi_3 = t_0, \qquad d + 1 = \left(n_\alpha - \frac{1}{2}\right)^2 - \sum_{j=1}^{3}\left(n_j - \frac{1}{2}\right)^2;$$

on a d'ailleurs $2\pi n_j = V_j$, et l'on suppose que $A_j (j = 1, 2, 3, 4)$ étant les sommets de Q et V_j ($0 < V_j < \pi$) l'angle des vecteurs $A_{j+1} - A_j$ et $A_{j-1} - A_j$, les vecteurs $M - A_j$ aboutissant à un point de S infiniment voisin de A_j remplissent un angle de mesure V_j ([5]).

Or (E) est une équation dont le groupe de monodromie est connu (comme isomorphe à un groupe de rotations qu'on définit aisément à l'aide de Q), et qui ne possède aucun point apparemment singulier. Mais l'équation à quatre points singuliers, réguliers et de position arbitraire $x = 0, 1, t, \infty$, admettant un groupe donné, possède un point apparemment singulier $\lambda(t)$; actuellement, il faut donc choisir t de manière que $\lambda(t)$ coïncide avec 0, 1, t ou ∞. Ainsi, *a priori*, on peut s'attendre à trouver ΣN_k équations (E), N_k étant le nombre des solutions de l'équation $\lambda_k(t) = x_k$ ($x_k = 0$, 1, t ou ∞). Or, *en vertu d'une propriété des transcendantes de Painlevé, ces équations ont les mêmes racines;* établir le théorème d'unicité revient à établir que $N_k = 1$.

2. Pour former (E) partons d'une équation

(E_k) $$\eta_k'' + p(x)\,\eta_k' + q_k(x)\,\eta_k = 0,$$

variable avec k, à cause des conditions aux sommets imposées à (E). On a

$$-q_k(x) = \sum_{j=1}^{3} \frac{4a_{jk} + 1}{4(x - x_j)^2} + \frac{2d_k - 3}{2x(x-1)} + \frac{3}{4(x - \lambda_k)^2} + \frac{2\alpha_k - 2t + 1}{2x(x-1)(x-t)} + \frac{\beta_k}{x(x-1)(x-\lambda_k)},$$

avec $x_1 = 0$, $x_2 = 1$, $x_3 = t$; $\lambda_k(t)$ est une intégrale d'une équation (VI) de Painlevé; $\alpha_k(t)$ et $\beta_k(t)$ sont des polynomes du second et du premier degré en λ_k' à coefficients rationnels en λ_k et t. En raison de l'équivalence du rôle des x_j, il suffit de comparer les équations (E) provenant des conditions

---

([5]) Dans un Mémoire antérieur, nous avons établi qu'il existe au moins un segment S passant par Q, mais sans imposer au contingent de S, en chaque sommet de Q, d'être $< \pi$.

$\lambda_1(t) = 0$ et $\lambda_2(t) = \infty$. Or si l'on pose

$$\eta_1 = x^{-1}[(x-1)(x-t)(x-\lambda_1)]^{-\frac{1}{2}}u, \qquad \eta_2 = [x(x-1)(x-t)(x-\lambda_2)]^{-\frac{1}{2}}y,$$

les équations linéaires vérifiées par u et par y se déduisent l'une de l'autre par une transformation $y = \rho(x)u + \sigma(x)u'$, où ρ et σ sont rationnels en x. L'étude de cette transformation montre que *toute valeur t_0 qui annule λ_1 rend λ_2 infini et donne à $\alpha_1(t)$ et $\alpha_2(t)$ la même valeur;* effectivement, les coefficients a_k, b_k, c_k, d_k qui entrent dans (E_1), (E_2) et les équations (VI) correspondantes sont liés par des relations

$$(1)\quad \begin{cases} a_1 + \frac{1}{4} = \left(n_0 - \frac{1+\varepsilon_1}{2}\right)^2, & b_1 = b_2, \quad a_1 + b_1 + c_1 + d_1 + 1 = \left(n_\infty - \frac{1}{2}\right)^2, \\ a_2 + \frac{1}{4} = \left(n_0 - \frac{1}{2}\right)^2, & c_1 = c_2, \quad a_2 + b_2 + c_2 + d_2 + 1 = \left(n_\infty - \frac{1-\varepsilon_2}{2}\right)^2, \\ & (\varepsilon_1^2 = 1 = \varepsilon_2^2), \end{cases}$$

et l'on trouve entre λ_1 et λ_2 une relation de la forme

$$(2)\qquad \lambda_1 = \frac{M\lambda_2'^2 + K\lambda_2' + L}{H\lambda_2'^2 + N\lambda_2' + P},$$

où H, ..., P sont des polynomes en λ_2 et t, et qui constitue la propriété que nous voulions établir au sujet des équations de Painlevé. *Cette relation s'apparente à celles qui relient les fonctions hypergéométriques contiguës,* car, dans le cas de réductibilité où

$$\lambda_j = t - K_j t(t-1)\frac{\Theta_j}{\Theta} \qquad (K_j,\ \text{const.}),$$

Θ_1 et Θ_2 sont précisément deux fonctions de Gauss contiguës [en vertu de (1)]; d'ailleurs dans ce cas la relation (2) peut être remplacée par une homographie entre λ_1 et λ_2.

MOTEURS THERMIQUES. — *Sur le rendement des moteurs suralimentés.* Note [1] de M. **Jean Villey**, présentée par M. Albert Caquot.

L'intérêt de la suralimentation est lié avant tout au rapport d'augmentation de puissance [2] $z = (\rho_0'/\rho_0)[(W' - \mathfrak{T})/W](\theta'/\theta)$, qui dépend non seulement du rapport ρ_0'/ρ_0 d'augmentation de la masse des cylindrées, étudié dans une Note récente [3], mais aussi du rapport $[(W' - \mathfrak{T})\theta'/W\theta]$ de modification du rendement. Ce second rapport doit aussi, d'ailleurs, être considéré en soi, comme caractérisant le prix de revient de la puissance globale obtenue : il serait en

(1) Séance du 5 juillet 1943.

(2) *Comptes rendus*, 216, 1943, p. 834.

(3) *Comptes rendus*, 217, 1943, p. 15

effet déraisonnable de payer une légère augmentation de la puissance par une élévation considérable du prix de revient, qui porte sur la totalité de cette puissance [4].

I. L'altération $(W' - \mathcal{T})/W$ du rendement thermique est toujours une diminution, où deux causes interviennent dans le même sens.

La première est la dépense de travail dans le compresseur, dont la valeur nette est $\mathcal{T}$ par unité de masse.

A la loi d'inflammabilité $T'_2 = \varphi(p'_2)$ correspond, pour l'admission, une loi $T'_0 = f(\rho'_0)$, qui limite (pour le coefficient de compression adopté dans le moteur et pour le combustible utilisé) la température admissible sans détonation. Si l'on suppose que le compresseur met à profit toute la marge d'échauffement ainsi tolérée, le travail dépensé par unité de masse par un compresseur adiabatique quelconque est alors $\mathcal{T} = C(T'_0 - T_0) = C[f(\rho'_0) - T_0]$; il dépend donc de la densité de remplissage ρ'_0 réalisée si $f(\rho'_0)$ ne se réduit pas à une constante. Dans le cas de compresseurs refroidis, le travail dépensé $\mathcal{T}$ augmente et devient $\mathcal{T} = C(T'_0 - T_0) - Q = C(T'_0 - T_0) + |Q|$.

La seconde cause de réduction du rendement thermique, c'est que le rapport d'altération W'/W du *travail indiqué* fourni par l'unité de masse est plus petit que l'unité, du moins si l'on estime W pour le moteur non suralimenté porté, par remplacement des pistons, au coefficient volumétrique maximum m admissible sans détonation. Si l'on admet, à titre d'approximation, que dans les cycles réels les rendements thermiques sont entre eux dans le même rapport que dans les cycles théoriques de Beau de Rochas, on aura

$$\frac{W'}{W} = \frac{1 - \dfrac{1}{k^{\gamma-1}}}{1 - \dfrac{1}{m^{\gamma-1}}}.$$

Or la relation entre les coefficients volumétriques maxima k et m admissibles dans les deux cas est déterminée en écrivant que l'on aboutit en fin de compression à la température maxima permise sans danger de détonation : ce sera dans les deux cas la même température T_1 si le compresseur est isentropique [5], ou si la variation de la température d'inflammation en fonction de la densité est négligeable. On a alors

$$T_1 = T_0 m^{\gamma-1} \qquad \text{et} \qquad T_1 = T'_0 k^{\gamma-1} = T_0 \frac{T'_0}{T_0} k^{\gamma-1},$$

d'où

$$m = k\left(\frac{T'_0}{T_0}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}},$$

---

[4] Dans les moteurs suralimentés classiques, où tout l'air d'alimentation traverse le compresseur.

[5] Puisque, alors, le même T_1 correspond au même ρ_1.

qui donne

$$\frac{W'}{W} = \frac{1 - \frac{1}{k^{\gamma-1}}}{1 - \frac{1}{k^{\gamma-1}} \frac{T_0}{T'_0}}.$$

Dans l'hypothèse d'un compresseur isentropique, on a $m = k(\rho'_0/\rho_0)$, qui donne

$$\frac{W'}{W} = \frac{1 - \frac{1}{k^{\gamma-1}}}{1 - \frac{1}{k^{\gamma-1}} \left(\frac{\rho_0}{\rho'_0}\right)^{\gamma-1}}.$$

II. L'altération θ'/θ du rendement mécanique est plus complexe.

On a d'un côté un abaissement dû aux pertes mécaniques de la commande du compresseur, qui, lorsque l'on envisage globalement, comme nous l'avons fait, l'ensemble moteur-compresseur, interviennent dans le rendement mécanique global comme les résistances passives de toutes les autres parties du moteur.

Mais il y a d'autre part une augmentation du rendement mécanique liée à l'augmentation de la puissance indiquée. En effet le travail absorbé par les résistances passives décroît en même temps que les efforts moteurs, mais pas proportionnellement; on peut l'écrire, en mettant en évidence la densité ρ_1 en fin de compression, sous la forme $A + B\rho_1$, où A est constant et B varie peu avec ρ_1. La puissance indiquée sera de la forme $C\rho_1$, où C varie peu avec ρ_1. On arrive ainsi à un rendement mécanique de la forme

$$\frac{C\rho_1 - (A + B\rho_1)}{C\rho_1} = \frac{C - B}{C} - \frac{A}{C\rho_1},$$

pour le moteur sans compresseur, et $(C - B')/C - (A'/\rho'_1)$ pour le moteur avec compresseur; mais, aux altitudes élevées, l'augmentation due à $\rho'_1 > \rho_1$ l'emporte sur la diminution due aux résistances passives supplémentaires ($A' > A$ et $B' > B$).

III. Aux basses altitudes les pertes sont surtout liées au rendement thermique; l'abaissement du rendement thermique par la suralimentation entraîne alors une diminution du rendement global.

Au contraire, aux altitudes élevées, le rendement mécanique du moteur non suralimenté devient très mauvais, et même nul pour $\rho_1 = A/(C - B)$; l'augmentation du rendement mécanique par la suralimentation entraîne alors une augmentation du rendement global.

On constate que le rendement du moteur suralimenté est fonction, de diverses manières, du rapport d'augmentation de remplissage ρ'_0/ρ_0; cela ne permet pas de l'étudier isolément en le dissociant de l'autre facteur (c'est-à-dire ρ'_0/ρ_0) du rapport d'augmentation de puissance.

ACOUSTIQUE. — *Variation, en fonction de la température, de la vitesse du son dans les mélanges eau-alcool méthylique.* Note de M. **Georges Goudet**, présentée par M. Aimé Cotton.

I. *Introduction.* — L'utilisation d'une onde stationnaire ultrasonore comme dispositif modulateur de lumière [1] conduit, pour des raisons de stabilité, à rechercher un liquide dans lequel la vitesse v des ultrasons varie aussi peu que possible en fonction de la température θ. Cette variation peut être caractérisée par le coefficient

$$\mu = -\frac{1}{v}\frac{dv}{d\theta},$$

qui est positif pour tous les liquides, sauf pour l'eau.

Il est donc possible d'obtenir un mélange d'eau et d'un autre liquide pour lequel μ soit nul à une température donnée. J'ai étudié, dans ce but, les mélanges d'eau et d'alcool méthylique au voisinage de 30°.

II. *Méthode expérimentale.* — On peut déterminer directement le coefficient μ d'un liquide par la méthode suivante : on réalise dans ce liquide une onde stationnaire ultrasonore entre une lame de quartz émettrice et un réflecteur parallèle; on éclaire par un faisceau lumineux cylindrique parallèle aux plans d'onde; dans le plan focal d'une lentille qui reçoit le faisceau émergent, on isole, à l'aide d'une fente, la tache centrale des spectres de diffraction; le faisceau lumineux transmis est enfin reçu sur une cellule photoélectrique.

Si l'on fait subir à la température du liquide une variation continue de sens constant, la longueur d'onde ultrasonore Λ varie, et le flux lumineux reçu par la cellule présente des variations périodiques : la période correspond à un intervalle de température Θ tel que le rapport $m = 2D/\Lambda$ de la distance D, qui sépare le quartz du réflecteur à la demi-longueur d'onde, ait varié d'une unité. Pour de petites variations relatives

$$\frac{\Delta m}{m} = -\frac{\Delta\Lambda}{\Omega\Lambda} = -\frac{\Delta v}{v} = \mu\Delta\theta.$$

En particulier, pour $\Delta m = \pm 1$, $\Delta\theta$ est égal à Θ, d'où

$$(1) \qquad \frac{1}{m} = |\mu|\Theta, \qquad |\mu| = \frac{\Lambda}{2D\Theta}.$$

Le signe de μ peut être connu par comparaison des effets d'une variation de température et d'un déplacement du réflecteur. Les trois quantités Λ, D, Θ qui figurent au second membre de la formule (1) sont directement mesurables :

---

[1] G. Goudet, *Thèses de Doctorat*, Faculté des Sciences de Paris, 1942, pp. 13 et 31.

Λ est mesurée par observation du réseau ultrasonore dans un viseur à micromètre;

le réflecteur étant en verre, D est également mesurée à l'aide d'un viseur disposé normalement à lui;

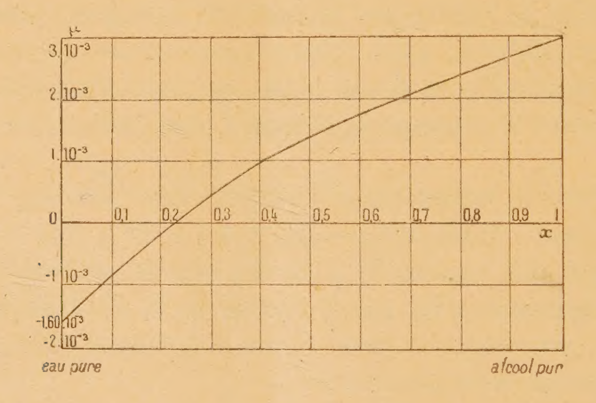
Θ est mesurée à 1/10 près avec un thermomètre à mercure. Il faut explorer un intervalle de température égal à une ou de préférence plusieurs fois cette période. Il importe cependant que cet intervalle ne dépasse pas la valeur de quelques degrés au delà de laquelle μ risquerait de ne pas rester constant. On est ainsi conduit à choisir m aussi grand que possible, pour que Θ reste inférieure à cette valeur jusqu'à des valeurs de $|\mu|$ aussi petites que possible.

On est limité dans l'augmentation de D par l'absorption du liquide. Dans le montage réalisé, les valeurs numériques sont : $D = 26^{mm},3$. Fréquence du quartz $N = 9,56.10^6$ Hz, correspondant aux longueurs d'onde extrêmes de $0^{mm},158$ dans l'eau pure à 30° et de $0^{mm},114$ dans l'alcool méthylique pur à 30°.

m est donc au moins égal à $2.26/0,158 = 332$.

Dans ces conditions, à une valeur de μ égale à 10^{-3} correspond une période Θ au plus égale à 3°, d'un ordre de grandeur satisfaisant.

III. *Résultats.* — Les résultats expérimentaux sont représentés par la courbe (I); la composition de chaque mélange est caractérisée par le



rapport $x =$ volume d'alcool/(vol. d'alcool + vol. d'eau) porté en abscisse; μ est porté en ordonnée. Sa valeur est connue avec une précision d'environ 3 %, l'erreur principale provenant de la mesure de Θ.

La courbe représentative coupe l'axe des x au point d'abscisse 0,23 (30^{cm^3} d'alcool pour 100^{cm^3} d'eau). Pour le mélange correspondant, l'effet d'une petite variation de température sur la vitesse du son n'est que du second ordre. Expérimentalement on n'observe aucune variation d'amplitude de l'onde stationnaire quand la température de ce mélange varie de 26 à 31°, alors que, pour l'eau pure, une variation de 0°,05 suffit à produire un effet facilement observable.

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Filtres électromagnétiques.* Note de MM. **Henri Gutton** et **Jean Ortusi**, présentée par M. Camille Gutton.

Les ondes hertziennes courtes, de quelques centimètres de longueur, peuvent être guidées par des tubes à parois conductrices, de section droite uniforme, sous la condition que les dimensions de cette section droite soient supérieures à une valeur critique, fonction de la fréquence. Cette Note a pour sujet l'étude des problèmes de filtrage à l'intérieur de ces tuyaux appelés *guides électromagnétiques*. Pour une fréquence donnée, il peut se propager dans un guide un nombre fini de types d'onde; ces types d'onde font partie de deux grandes classes : les *ondes électriques*, pour lesquelles le vecteur magnétique n'a pas de composante suivant l'axe de propagation ; les *ondes magnétiques*, pour lesquelles le vecteur électrique n'a pas de composante suivant l'axe. La section droite d'un guide est une surface d'onde sur laquelle tous les mouvements sont en phase, la vitesse de propagation de la phase est toujours supérieure à la vitesse de propagation de l'onde plane indéfinie dans le vide. L'étude des guides électromagnétiques a été traitée dans un livre de M. Louis de Broglie [1].

Considérons une onde progressive incidente U_i d'un type déterminé circulant à l'intérieur d'un guide. Supposons qu'il existe une discontinuité de la section provoquant une réflexion, soit U_r l'onde réfléchie; nous la supposerons du même type que l'onde incidente. Ces deux ondes interfèrent en avant de la discontinuité. De la connaissance des amplitudes maximum et minimum, on déduit le module du coefficient de réflexion. La position des nœuds et des ventres mesure la variation de phase de l'onde réfléchie. Le module et la phase définissent un coefficient de réflexion complexe R

$$U_r = RU_i.$$

Nous définirons de même un coefficient de transmission complexe T, tel que l'onde transmise soit

$$U_T = TU_i.$$

Le principe de conservation de l'énergie fournit une relation entre les modules de R et T; l'énergie de l'onde incidente est égale à la somme des énergies réfléchies et transmises dans le cas où les pertes par courant de conduction dans les parois sont négligeables.

Supposons le guide séparé en trois portions, A, B, C, par deux discontinuités 1 et 2. La cellule de filtrage ainsi constituée a des coefficients de réflexion R et de transmission T calculables en fonction des coefficients de

---

[1] Louis de Broglie, *Problèmes de propagation guidée des ondes électromagnétiques*, 1941.

transmission et de réflexion et de l'angle θ de parcours de l'onde entre 1 et 2

$$(1) \qquad R = R_1 + \frac{R_2 T_2 T_3 e^{-2i\theta}}{1 - R_2 R_3 e^{-2i\theta}},$$

$$(2) \qquad T = \frac{T_1 T_2 e^{-i\theta}}{1 - R_2 R_3 e^{-2i\theta}}.$$

Ces résultats sont obtenus en faisant la somme de la série des réflexions entre 1 et 2. R_1 et T_1 sont les coefficients de réflexion et de transmission au passage de la discontinuité 1 de A vers B, R_2 et T_2 au passage de B vers C, R_3 et T_3 au passage de B vers A.

Le module du coefficient de transmission de la cellule de filtrage est

$$(3) \qquad |T| = \frac{|T_1|\,|T_2|}{\{1 - 2|R_2|\,|R_3|\cos(2\theta - \varphi_2 - \varphi_3) + |R_2|^2\,|R_3|^2\}^{\frac{1}{2}}};$$

φ_2 et φ_3 sont les arguments de R_2 et R_3. Le coefficient de transmission est maximum lorsque $\cos(2\theta - \varphi_2 - \varphi_3) = 1$, c'est la condition de résonance de la cellule, il est minimum pour $\cos(2\theta - \varphi_2 - \varphi_3) = -1$.

Pour obtenir un bon filtrage, il faut que le coefficient de transmission de la cellule soit petit pour toutes les fréquences différentes de la fréquence à transmettre. Le dénominateur est une fonction de θ, minimum à la résonance. Si R_1 et R_2 sont voisins de 1, le module du coefficient de transmission est voisin de 1 pour la fréquence de résonance.

Pour $T_1 = T_2$ et $R_2 = R_3$, le coefficient de transmission est alors $t = |T|^2/1 - |R|^2$. Le principe de conservation de l'énergie donne la relation $|T|^2 = 1 - |R|^2$; le coefficient de transmission de la cellule en résonance est donc égal à 1. La fonction

$$t = \frac{1 - |R|^2}{\{1 - 2|R|^2\cos(2\theta - \varphi_2 - \varphi_3) + |R|^4\}^{\frac{1}{2}}}$$

donne la variation du coefficient de transmission en fonction de θ.

Ce procédé de calcul s'applique à une succession de cellules de filtrage formée par une série de discontinuités. On constitue alors un réseau à l'intérieur d'un guide analogue aux réseaux de filtrage des téléphonistes. Il est possible de prévoir des filtres de bande.

Nous avons fait des expériences dans le cas d'un guide de section rectangulaire de côtés égaux à 30^{cm} et 4^{cm}, à l'intérieur duquel circulait l'onde magnétique H_{01}. Le vecteur électrique est, pour ce type d'onde, polarisé parallèle à l'un des côtés de la section droite. Les discontinuités réfléchissantes étaient formées par deux diaphragmes conducteurs placés dans une section droite percés d'une fente de 1^{mm} de largeur. Le champ électrique était perpendiculaire aux bords de la fente. Nous avons tracé la courbe de transmission de la cellule en faisant varier la distance des deux fentes. La courbe calculée s'identifie bien avec la courbe expérimentale. Le module du coefficient de transmission à la résonance a été trouvé exactement égal à 1.

Ce calcul est applicable à la transmission de l'énergie incidente de l'onde à un récepteur provoquant un coefficient de réflexion R de l'onde incidente. Il est nécessaire, pour consommer toute l'énergie incidente dans le récepteur, d'ajouter avant le récepteur une discontinuité ayant même coefficient de réflexion en module que le récepteur et placée à une distance telle que la cellule constituée soit en résonance.

RAYONS X. — *Les spectres K d'absorption des éléments de numéros atomiques* 71 (Lu), 70 (Yb), 68 (Er), 66 (Dy), 64 (Gd) *et* 63 (Eu). Note de Mlle **Ioana Manescu.**

Depuis la présentation de ma dernière Note sur les spectres d'absorption K des éléments de numéros atomiques 77 à 72 ([1]), j'ai étendu la même étude aux terres rares.

Le seul travail d'ensemble sur les absorptions K des terres rares est celui de J. Cabrera ([2]), qui remonte à 1923. Les mesures ont été reprises par S. Rouault, pour les terres cériques (57 à 62 inclusivement) ([3]). J'ai donc étudié les yttriques ou du moins celles dont j'ai pu disposer : le 70 et le 71, sous forme d'un mélange d'oxydes, correspondent à la même souche que M. Georges Urbain avait donnée à Mlle Cauchois, et dont Mlle Allais a pris les spectres L. Les échantillons d'oxydes d'europium et de dysprosium m'ont été très aimablement prêtés par M. Trombe. Pour le 68 et le 64, j'ai employé des oxydes commerciaux (Schuchardt).

J'ai photographié les spectres avec le montage déjà décrit. Le tube à anticathode de tungstène ou de platine fonctionne sous une tension de 80 à 100 kV. La préparation des écrans est ici plus délicate; les oxydes de terres rares étant très *mousseux*, il est difficile de les caser dans la petite cavité percée dans le support d'écran. J'ai cependant réussi à constituer des couches absorbantes d'une bonne homogénéité, ce que la netteté des discontinuités traduit. Un facteur essentiel pour l'obtention d'un bon spectre d'absorption est l'épaisseur de la couche absorbante. Ici encore les résultats des considérations de A. Sandström ([4]) pour l'estimation d'une épaisseur optima, à l'aide de la formule de Jönsson, sont inacceptables. En effet l'expérience m'a montré que les meilleurs contrastes s'obtiennent avec des épaisseurs bien supérieures à celles ainsi calculées [à peu près six fois plus grandes ([5])]. Par contre les prévisions de Palacios se rapprochent des densités superficielles expérimentales. Dans le

---

([1]) *Comptes rendus*, **216**, 1943, p. 732.
([2]) *Comptes rendus*, **176**, 1923, p. 740.
([3]) *Comptes rendus*, **209**, 1939, p. 434.
([4]) *Zeits. f. Phys.*, **65**, 1930, p. 632.
([5]) Voir C. Kurylenko, *Thèse*, Paris, 1939.

cas présent, j'ai employé des couches absorbantes de 150 à 175 mg/cm². Une difficulté expérimentale particulière est survenue dans le cas du *mélange* d'oxydes de Lu et Yb, dans lequel la concentration du Lu, en poids, n'est que d'environ 30 %. J'ai dû tenir compte de ce fait dans la préparation de l'écran et prendre, pour obtenir un bon spectre du 71, une quantité totale de produit à peu près trois fois plus grande (environ 460 mg/cm²). De plus, l'intensité du fond continu dans la région de parution de la discontinuité K du 71 se trouve fortement réduite par l'absorption sélective du 70, de sorte que l'on est dans des conditions particulièrement défavorables; il a été nécessaire de prolonger en conséquence le temps de pose.

	λ u.x. mesures antérieures.				
	De Broglie.	Siegbahn. Jönsson.	Cabrera.	λ u.x. l'auteur.	ν/R.
63 Eu.....		254,3	254,8	255,00	3573,60
64 Gd.....		245,6	246,2	246,30	3699,83
66 Dy.....		229,4	230,1	230,00	3962,04
68 Er.....			–	215,22	4234,13
70 Yb.....	201,5		201,6	201,82	4515,25
71 Lu.....	195		195,1	195,44	4662,65

Tous les spectres ont été pris en deuxième ordre avec le spectrographe à mica courbé, de 40cm de diamètre, précédemment utilisé. Les discontinuités K sont encadrées, soit par des raies K en deuxième ordre dues à l'émetteur de fond continu (W, pour 71 et 70), soit par les raies K de l'étain ou du cadmium, en premier ordre (6) (7). Un écran auxiliaire convenable, d'étain pour 70 et 71, d'argent pour les autres éléments, d'épaisseur préalablement calculée (Sn 0mm,05, Ag 0mm,02), était intercalé entre la fenêtre du tube et l'écran absorbant de la substance à l'étude, afin d'éliminer, autant que possible, le fond continu de premier ordre qui diminue le contraste.

Le spectre d'absorption K de l'erbium n'était pas encore connu. Les discontinuités d'absorption ainsi obtenues ont été mesurées, soit sur les originaux, par lecture directe au comparateur du maximum de contraste, soit sur les enregistrements microphotométriques (8), par détermination des points d'inflexion des courbes correspondantes; les recoupements entre les deux séries de mesures sont ici particulièrement bons. Les nombres rapportés dans le tableau doivent avoir une précision de 0,02 à 0,03 u. x. Les écarts avec les valeurs antérieures atteignent plus de 0,7 u. x.

Des structures d'absorption accompagnent nettement ces discontinuités. La

(6) E. INGELSTAM, *Nova Acta Reg. Soc. Sci. Upsal*, S. IV, 10, v, 1936.

(7) M. SIEGBAHN, *Spektroskopie der Röntgenstrahlen*, 2te Aufl., 1931.

(8) M. Chalonge a bien voulu mettre à ma disposition, pour ces enregistrements, un de ses microphotomètres.

détermination précise des positions des discontinuités principales et des structures secondaires devrait apporter des renseignements sur les états énergétiques de ces atomes, spécialement sur les niveaux extérieurs en jeu dans les mécanismes d'absorption, renseignements qui pourraient être particulièrement intéressants dans le cas des terres rares vu le comportement anormal des niveaux N. Malheureusement il serait nécessaire, pour calculer les énergies atomiques à partir des absorptions K, de faire simultanément usage des fréquences K et L d'émission qui, à l'exception de 71 et 70 L ([9]), ne sont actuellement connues qu'avec une précision vraisemblablement insuffisante pour permettre des conclusions quantitatives. Quant aux absorptions M, qui devraient servir à l'estimation des niveaux *semi-réticulaires* ([10]), on n'en possède aucune mesure.

SPECTROSCOPIE. — *Spectres d'absorption dans l'ultraviolet de solutions de yohimbine, de corynanthine, de corynanthéine et de certains de leurs dérivés*. Note de MM. **Robert Goutarel** et **Alain Berton**, présentée par M. Paul Lebeau.

Le corynanthine et la corynanthéine cristallisée ([1]), alcaloïdes extraits du *Pseudocinchona africana* Aug. Chev., et la yohimbine possèdent des propriétés chimiques et pharmacodynamiques très voisines. Nous avons cherché à vérifier si ces analogies se retrouvaient pour leurs spectres d'absorption ultraviolets.

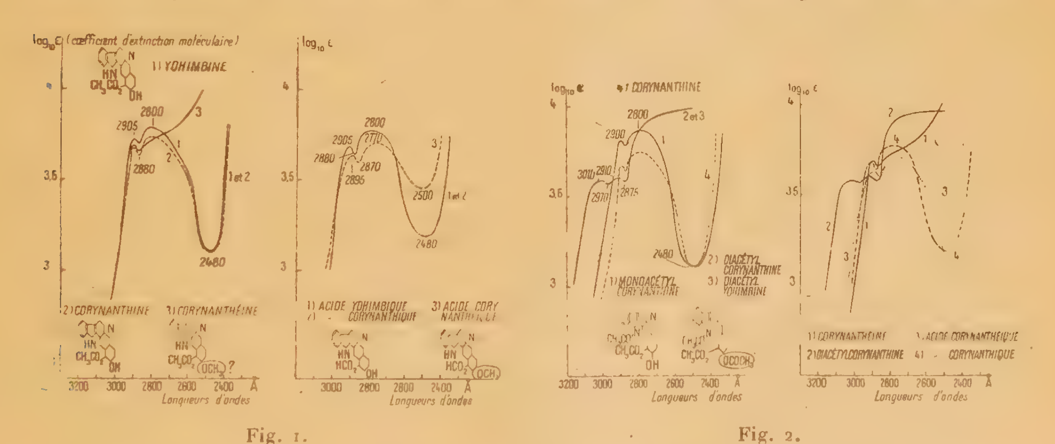


Fig. 1. Fig. 2.

Nous avons donc mesuré, en fonction de la longueur d'onde, le coefficient moléculaire d'extinction de ces alcaloïdes et de certains de leurs dérivés en solution M/2000 dans l'alcool éthylique à 95° sous une épaisseur de $0^{cm},3$

([9]) M. L. Allais, *Cahiers de Physique*, 7, 1942, p. 15.

([10]) Y. Cauchois, *Comptes rendus*, 214, 1942, p. 68.

([1]) M.-M. Janot et R. Goutarel, *Comptes rendus*, 206, 1938, pp. 1183-1185; *Bull. Soc. Chim.*, 5e série, 8, 1941, pp. 625-627.

L'acide yohimbique et l'acide corynanthique étant peu solubles dans l'eau, nous avons été obligés de les dissoudre dans une solution M/1000 de potasse alcoolique. Cette dernière ne présente pas de spectre propre sous $0^{cm},3$ d'épaisseur.

Les spectres de la yohimbine et de la corynanthine sont si semblable qu'ils peuvent être considérés comme superposables. Ils se rapprochent beaucoup du spectre de la cinchonamine et ils peuvent être comparés au spectre de l'indol, comme l'un de nous l'a fait pour ce dernier alcaloïde dans une Communication précédente ([2]). Indiquons que Witkop a trouvé récemment ([3]) des analogies spectrales entre la yohimbine et le tryptophane dans lequel on retrouve le noyau indolique.

La corynanthéine présente, par rapport à la corynanthine, le même début de spectre vers les grandes longueurs d'onde, mais l'ultraviolet au delà de 2800 Å se trouve absorbé sans que l'on observe le minimum intense à 2480 Å.

Ce minimum n'existe pas non plus pour la diacétylyohimbine et la diacétylcorynanthine ([3]), alors qu'on retrouve les mêmes caractéristiques du spectre de la base pour le dérivé monoacétylé de la corynanthine ([4]). Notons d'autre part que le minimum est beaucoup moins intense dans le cas de l'acide corynanthéique ([5]), si l'on compare le spectre de ce dernier à celui de l'acide corynanthique.

Doit-on attribuer la disparition ou l'atténuation du minimum d'absorption au remplacement de l'hydrogène du groupement oxhydryle soit par un méthyle (cas de la corynanthéine), soit par un acétyle (cas des dérivés acétylés)?

Ajoutons enfin que les spectres de l'acide corynanthique et de l'acide yohimbique sont superposables et présentent les caractéristiques des spectres de corynanthine et de la yohimbine.

En résumé, nous avons montré qu'il y a une très grande analogie entre les spectres d'absorption ultraviolets de la yohimbine et de la corynanthine, de leurs acides et du dérivé monoacétylé de la corynanthine.

Les différences que nous avons observées entre ces spectres et ceux de la corynanthéine, de son acide et des dérivés diacétylés de la yohimbine et de la corynanthine, peuvent être expliquées par le blocage du groupement oxhydryle soit par un méthyle (corynanthéine), soit par un acétyle (composés diacétylés).

([2]) M.-M. Janot et A. Berton, *Comptes rendus*, 216, 1943, p. 364.

([3]) *Ann. Chem.*, 554, 1943, p. 97.

([4]) Remarquons pour les spectres de ces deux composés l'apparition, vers les grandes longueurs d'onde, d'une deuxième bande étroite d'absorption à 3010 Å.

([5]) Ces dérivés acétyles ont été décrits par M.-M. Janot et R. Goutarel (*Bull. Soc. Chim.*, 5e série, 10, 1943, p. 383).

([6]) Les constantes et les propriétés de cet acide, préparé à partir de la corynanthéine cristallisée, seront publiées ultérieurement.

PHOTOÉLECTRICITÉ. — *Sur les fluctuations produites par l'effet de grenaille dans les amplificateurs.* Note de M. **André Blanc-Lapierre**, présentée par M. Aimé Cotton.

Les fluctuations créées dans un amplificateur linéaire par des chocs égaux, très brefs et désordonnés, diffèrent selon que l'intervalle moyen entre deux chocs consécutifs est petit ou grand par rapport aux constantes de temps de l'amplificateur. Certaines formules relatives à l'effet de grenaille deviennent, de ce fait, inexactes pour des chocs espacés ou des amplificateurs vite amortis. C'est ce que je me propose de préciser quantitativement.

I. Soit un amplificateur insensible au courant continu. Soit $q\mathrm{R}(t/\tau)$ sa *réponse* à l'impulsion très brève produite par la charge q agissant à l'instant $t=0$. Je fais figurer le temps sous la forme homogène t/τ pour pouvoir comparer, par variation de τ, des amplificateurs ayant des réponses de même forme, mais des durées d'amortissement variables. Selon les hypothèses classiques, la répartition des chocs dans le temps est supposée obéir à la loi de Poisson (i étant l'intensité moyenne, il y aura $\rho=i/q$ chocs par seconde). Soit $x(t)$ la réponse de l'amplificateur attaqué par les chocs; $t_1=\tau\lambda_1$ et $t_2=\tau\lambda_2$ étant deux instants arbitraires, je cherche la probabilité $\mathrm{W}(x_1, x_2)\,dx_1\,dx_2$ pour que l'on ait

$$(1)\qquad x_1\leqq x(t_1)\leqq x_1+dx_1 \quad \text{et} \quad x_2\leqq x(t_2)\leqq x_2+dx_2,$$

et la probabilité $\mathrm{W}'(x'_1, x'_2)\,dx'_1\,dx'_2$, pour que la variable réduite $x'=x/\sqrt{\rho\tau}$, satisfasse aux inégalités

$$(1\ bis)\qquad x'_1\leqq x'(t_1)\leqq x'_1+dx'_1 \quad \text{et} \quad x'_2\leqq x'(t_2)\leqq x'_2+dx'_2.$$

La fonction caractéristique $\Phi'(u'_1\,u'_2)$ relative à W' est donnée par la relation

$$(2)\qquad \mathrm{L}\Phi'=\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{a_l^2}{2\,!}\,d\lambda_l+\frac{1}{\sqrt{\rho\tau}}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{a_l^3}{3\,!}\,d\lambda_l+\frac{1}{(\sqrt{\rho\tau})^2}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{a_l^4}{4\,!}\,d\lambda_l+\ldots,$$

où

$$(3)\qquad a_l=j\,q\,[u'_1\,\mathrm{R}[\lambda_1-\lambda_l]+u'_2\,\mathrm{R}[\lambda_2-\lambda_l]], \qquad \text{avec } j=\sqrt{-1}.$$

II. *Lorsque $\rho\tau$ tend vers l'infini*, Φ' et W' tendent vers des limites qui, après retour aux variables x_1 et x_2, s'expriment par les relations

$$(4)\qquad \Phi=e^{-\frac{1}{2}[\mathrm{F}(0)[u_1^2+u_2^2]+2\mathrm{F}(\theta)u_1u_2]}, \qquad \text{où } \theta=t_1-t_2;$$

$$(5)\qquad \mathrm{W}(x_1x_2)=\frac{1}{2\pi}\,\frac{e^{-\frac{1}{2}\frac{\mathrm{F}(0)[x_1^2+x_2^2]-2\mathrm{F}(\theta)x_1x_2}{\mathrm{F}^2(0)-\mathrm{F}^2(\theta)}}}{\sqrt{\mathrm{F}^2(0)-\mathrm{F}^2(\theta)}}, \qquad \text{où } \mathrm{F}(\theta)=\int_{-\infty}^{+\infty}q^2\varphi\,\mathrm{R}(t)\,\mathrm{R}(t-\theta)\,dt,$$

$\mathrm{F}(\theta)$ n'est autre que la fonction de corrélation [1]. Supposons que les circuits

---

[1] Courtines, *Les fluctuations dans les appareils destinés aux mesures électriques* (Congrès International d'Électricité, t. II, 1932, p. 545. Paris).

de détection remplacent la réponse $x(t)$ par $y(t)$. Pour des couplages assez lâches et lorsque la valeur instantanée de y ne dépend que de la valeur instantanée de x, les propriétés de la fonction fluctuante $y(t)$ s'obtiennent aisément à partir des résultats précédents d'où l'on déduit les moyennes

$$\overline{x_1^2 x_2^2}\ [(\alpha)\ \text{détecteur quadratique}],$$
$$\overline{x_1^p x_1^p}\ [(\beta)\ \text{détecteur}\ y = x^p],$$
$$\overline{|x_1|\,|x_2|}\ [(\gamma)\ \text{détecteur linéaire}]\quad (^2).$$

α et β se calculent aisément à partir de (4) en fonction des puissances de $F(\theta)$; γ se calcule à partir de (5) sous forme d'une intégrale double développable, si on le désire, en série entière de $F(\theta)$; il est ensuite aisé de tenir compte des constantes de temps des appareils de lecture qui suivent les circuits de détection. Lorsque ces circuits de détection proprement dits ont des condensateurs, la donnée instantanée de $y(t)$ dépend de toutes les valeurs antérieures de $x(t)$; on peut se ramener néanmoins à des calculs analogues aux précédents lorsque les constantes de temps introduites par les condensateurs sont grandes par rapport aux temps de corrélation à la sortie de l'amplificateur.

L'ensemble des relations (4) et (5) définit l'approximation gaussienne du problème; elle est déterminée uniquement par $F(\theta)$ qui ne dépend que du gain $g(\nu)$ et non du déphasage $\varphi(\nu)$ de l'amplificateur. Elle permet le calcul exact des moyennes du second ordre ($\overline{x^2}$ et $\overline{x_1 x_2}$).

III. *Pour le calcul exact d'autres moyennes* il faut revenir à (2), qui fait intervenir les fonctions

$$\mu_{nm}(\theta) = \int_{-\infty}^{+\infty} R^n(t)\, R^m(t-\theta)\, dt,$$

qui en général dépendent de $\varphi(\nu)$; $F(\theta)$ n'est qu'une fonction particulière de cet ensemble. Le calcul exact de $\overline{x_1^p x_2^q}$ oblige à prendre assez de termes dans la relation (2) pour avoir exactement le coefficient de $u_1'^p u_2'^q$ dans le développement de Φ' en u_1' et u_2'. L'importance relative des différents termes par rapport à $\rho\tau$ apparaît immédiatement. A titre d'exemple simple, le détecteur quadratique donne

$$(6)\qquad \overline{(x_1^2 - \overline{x^2})(x_2^2 - \overline{x^2})} = 2q^2 i^2 \mu_{11}^2(\theta) + q^3 i\, \mu_{22}(\theta) = 2F^2(\theta) + q^3 i\, \mu_{22}(\theta),$$

d'où les résultats déjà établis par l'usage des séries de Fourier ([3]); le spectre du redresseur quadratique est, en toute rigueur, la somme de deux spectres; le premier proportionnel à $q^2 i^2$, indépendant de $\varphi(\nu)$, prédomine si $\rho\tau$ est grand; le second, proportionnel à $q^3 i$, dépendant de $\varphi(\nu)$, prédomine si $\rho\tau$ est petit. Un calcul simple donnerait d'ailleurs une identification quantitative.

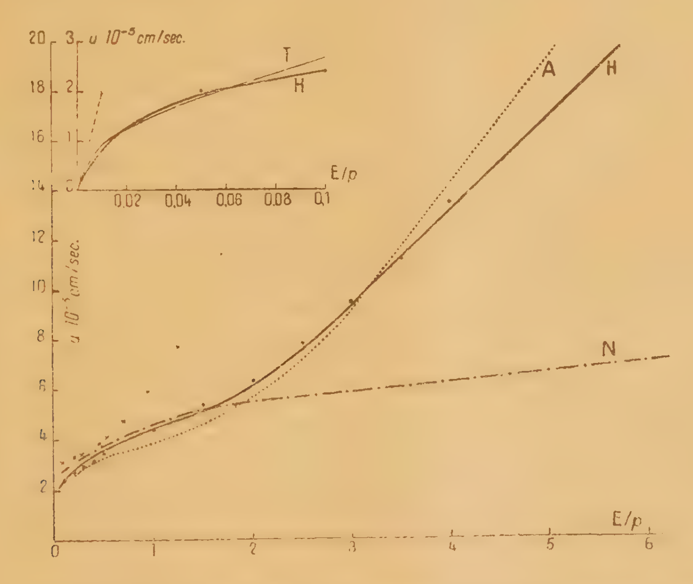
([2]) Pour l'étude de ces détecteurs par les séries de Fourier, voir Frenz, *Electrische Nachrichten Technik*, 17, 1940, p. 215; *Hochfrequenz Technik*, 57, 1941, p. 146.

([3]) Blanc-Lapierre, *Comptes rendus*, 216, 1943, p. 42.

ÉLECTRONIQUE. — *Sur la mobilité des électrons libres dans l'argon.* Note de M. **Pierre Herreng**, présentée par M. Paul Langevin.

J'ai décrit (1) une méthode nouvelle de détermination de la vitesse de transit des électrons libres dans un gaz sous l'action d'un champ électrique uniforme. Elle consiste à ioniser une mince tranche du gaz contenu dans une chambre scellée par des impulsions périodiques très brèves de rayonnement X, et à étudier à l'oscillographe cathodique, après amplification, l'allure du courant engendré, dans le circuit de la chambre, par le déplacement des électrons et des ions sous l'action du champ. La vitesse de transit des électrons est une fonction du rapport E/p de l'intensité du champ électrique à la pression du gaz, c'est-à-dire de l'énergie cinétique moyenne des particules. J'ai fait une étude systématique des variations de cette vitesse, pour des champs électriques d'intensité variant entre 2 et 400 volts/cm et des pressions allant de 50 à 760^{mm} de mercure. L'ensemble des résultats est représenté par les courbes H de la figure ci-dessous. E est mesuré en volts/cm et p en millimètres de mercure. Toutes les mesures sont ramenées à la température de 0° C.

Les croix et les petits cercles représentent un certain nombre de résultats obtenus respectivement par Townsend et Bailey (2) (méthode de déflection



magnétique) et par R. A. Nielsen (3) (méthode des *fenêtres* électriques). On voit que mes résultats sont en très bon accord avec ceux de ce dernier.

On peut essayer d'interpréter théoriquement la courbe expérimentale en

(1) *Comptes rendus*, 215, 1942, p. 79.
(2) *Phil. Mag.*, 43, 1922, p. 593.
(3) *Phys. Rev.*, 50, 1936, p. 950.

appliquant la méthode de Morse, Allis et Lamar (4) qui ne fait aucune hypothèse sur la loi de distribution des vitesses électroniques et permet de tenir compte des variations de la section spécifique de choc entre électrons et atomes en utilisant les valeurs de cette grandeur déterminées directement dans les expériences de Ramsauer (5) et C. E. Normand (6). Par contre on suppose que les interactions entre électrons et atomes se réduisent à des chocs parfaitement élastiques, et que l'énergie cinétique moyenne des atomes est négligeable devant celle des électrons. Cette théorie ne s'applique donc que pour des valeurs moyennes de l'énergie des électrons, donc du rapport E/p. Les valeurs de la vitesse de transit, qu'on peut en déduire, sont représentées par la courbe marquée N, qui rend parfaitement compte de l'allure des phénomènes pour des valeurs de E/p comprises entre 0,1 et 1,75 environ. Au-dessus de cette dernière limite, on constate une augmentation rapide de la vitesse de transit qui est due à l'influence croissante des chocs inélastiques suivis de l'excitation de l'atome d'argon et de la perte par l'électron de la majeure partie de son énergie. On peut d'ailleurs remarquer que, pour $E/p = 1,75$, l'énergie moyenne des électrons est, d'après H. W. Allen (7), égale à 11,6 volts, valeur très voisine de l'énergie d'excitation de l'atome d'argon sur le niveau de résonance (11,57 volts).

W. P. Allis et H. W. Allen (8) ont montré comment on peut modifier la loi de distribution de Morse, Allis et Lamar, en imposant une limite supérieure à l'énergie des électrons, pour tenir compte des chocs inélastiques. La courbe calculée par H. W. Allen, et que j'ai prolongée jusqu'à $E/p = 5$, est marquée A sur la figure. Elle est en bon accord avec la courbe expérimentale jusqu'à $E/p = 4$ environ. Pour les petites valeurs de E/p, on ne peut plus négliger l'énergie des atomes du gaz devant celle des électrons. D'autre part, on ne possède pas de mesures directes du libre parcours moyen pour des électrons de très faible énergie. Si l'on admet pour les électrons une distribution des vitesses maxwelliennes, on peut utiliser la formule générale donnée par M. P. Langevin (9), pour une loi d'interaction quelconque entre ions et molécules. La formule de M. Langevin suppose l'énergie moyenne des ions égale à celle des atomes. J'ai étendu cette relation au cas où la température des ions est différente de celle des atomes du gaz. Dans le cas des électrons, et en supposant que les interactions entre ions et atomes se réduisent à des chocs élastiques, on arrive à l'expression suivante de la vitesse de transit limite :

$$(1)\qquad u = \frac{0,815\,e}{\sqrt{2m}}\left(\frac{E}{p}\right)\lambda_1\left[\frac{\overline{E}_a}{2} + \sqrt{\frac{\overline{E}_a^2}{4} + \frac{e^2 M}{6,04\,m}\left(\frac{E}{p}\right)^2\lambda_1^2}\,\right]^{-\frac{1}{2}},$$

(4) *Phys. Rev.*, 48, 1935, p. 412.

(5) C. Ramsauer et R. Kollath, *Ann. der Physik*, **12**, 1932, p. 529.

(6) *Phys. Rev.*, 35, 1930, p. 1217.

(7) *Phys. Rev.*, 52, 1937, p. 707.

(8) *Phys. Rev.*, 52, 1937, p. 703.

(9) *Annales de Physique*, 8e série, 5, 1905, p. 245.

e et m représentent respectivement la charge et la masse des électrons, λ_1 leur libre parcours moyen sous une pression de 1mm, M la masse des atomes du gaz et $\overline{E_a}$ leur énergie cinétique moyenne. La courbe marquée T sur la figure traduit la relation (1) ci-dessus, en donnant à λ_1 la valeur 0,150 cm, qui est compatible avec les mesures de Ramsauer et Normand. On voit que l'accord avec l'expérience est satisfaisant jusqu'à $E/p = 0,1$ environ.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par examen aux rayons X des pellicules d'oxydes formées sur le fer aux températures élevées.* Note de M. **Jacques Bénard**, présentée par M. Charles Mauguin.

J'ai montré, en collaboration avec M. G. Chaudron et Mme A. Michel [1], que le fer chauffé à 900° à l'air se recouvre d'une couche d'oxyde continue constituée en majeure partie par FeO. Si l'on détache cette pellicule du métal sous-jacent et si on la porte à nouveau à 900°, elle se transforme très rapidement en Fe^2O^3 ; nous avions expliqué cette différence de comportement par l'intervention de la diffusion du fer à travers la pellicule au cours de l'oxydation.

Dans cette Note j'apporte une nouvelle preuve de ce mécanisme par l'étude des variations du paramètre de FeO aux différents niveaux. J'ai montré en effet [2] que le fer pouvait se dissoudre dans FeO en provoquant un accroissement du paramètre a (de 4,282 Å à 4,300 Å à la température de 900°). L'existence d'un mouvement de diffusion du fer dans FeO doit donc entraîner des inégalités de concentration et par suite des variations du paramètre de l'oxyde.

J'ai utilisé dans ce but la méthode des diagrammes en retour [3] (mesure effectuée sur des raies correspondant aux grands angles de Bragg, superposition du diagramme d'une substance étalon, enregistrement microphotométrique du cliché). La plaquette à examiner est recouverte d'une couche fine de chlorure de sodium pris comme étalon et orientée normalement au faisceau incident. La cristallisation de l'oxyde est en général trop développée pour que les raies soient continues, et la précision est de ce fait fortement diminuée. Il est possible de rétablir leur continuité et d'obtenir une très bonne précision avec des substances dont les particules ont des dimensions moyennes très variables, en faisant tourner le film sensible dans son plan autour du faisceau incident pendant la pose. Le paramètre a de FeO est déterminé dans ces conditions avec une approximation de $\pm 0,0003$ Å. L'exploration de la couche oxydée aux différents niveaux a lieu en opérant une série de polissages et en

(1) *Bull. Soc. Chim. France*, 10, 1943, p. 1.
(2) *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 912.
(3) *Ann. Chim.*, 11e série, 12, 1939, p. 5.

faisant, sur chaque surface mise à nu, un diagramme par réflexion avec le rayonnement Kα du fer. On détermine ainsi le paramètre d'une couche d'oxyde dont l'épaisseur est bien inférieure à $0^{mm},1$.

Le tableau suivant résume les essais faits sur une pellicule de $0^{mm},5$ d'épaisseur préparée par oxydation au four électrique d'une plaquette de fer pur pendant 3 heures et refroidissement rapide à l'air.

Numéro du diagramme.	Distance de la surface examinée au métal (en mm).	Paramètre de FeO (en Å).	Précision.
1	0,5 (surface)	4,287	± 0,0003
2	0,3	4,289	± 0,0003
3	0,1	4,301	± 0,0003
4	0,1	4,300	± 0,002

Le paramètre de FeO est d'autant plus grand que l'oxyde se trouve dans une région plus voisine du métal, ce qui montre qu'il y a un enrichissement en fer dissous des couches profondes de la pellicule. Bien que la précision dans la détermination de *a* diminue lorsqu'on examine les pellicules très minces, par suite de l'affaiblissement d'intensité de la raie sur laquelle on fait les mesures, on peut s'assurer que *a* tend vers la valeur limite 4,300 Å. Cette valeur correspond à 900° au paramètre maximum de FeO en présence d'un excès de fer, comme je l'avais constaté antérieurement. L'oxyde est donc saturé de fer au voisinage du métal.

L'examen de pellicules correspondant à des temps d'oxydation différents montre dans tous les cas une variation analogue du paramètre lorsqu'on passe de la couche interne à la couche externe. Le paramètre de l'oxyde au contact du métal a toujours sensiblement la même valeur, $a = 4,300$ Å, mais celui de l'oxyde superficiel est toujours supérieur à la valeur minimum, $a = 4,282$ Å, atteinte lorsque FeO se trouve en présence d'un excès d'oxygène. L'action de l'oxygène est donc toujours incomplète même à proximité de l'atmosphère.

Ces mesures confirment donc bien un processus de formation de la pellicule d'oxyde dans lequel intervient, d'une façon prépondérante, la migration du fer, vraisemblablement à l'état d'ions.

PHYSICOCHIMIE. — *Chromatographie et mésomérie dans le groupe des stérols. La réaction de Salkowski.* Note de M. **Paul Meunier**, présentée par M. Maurice Javillier.

Comme la vitamine A [1], le cholestérol donne lieu à des phénomènes de coloration par adsorption chromatographique sur certaines argiles (montmo-

---

[1] P. Meunier, *Comptes rendus*, 215, 1942, p. 470.

rillonites, *terres acides*). Déjà en 1926, Bills (²) avait décrit les couleurs successives qu'acquiert la floridine en présence d'une solution de cholestérol dans le tétrachlorure de carbone, à chaud; de rouge, elle vire au violet puis au bleu foncé. Étudions les effets de l'argile au premier stade, celui de la couleur rouge brique, qui rappelle tout à fait la teinte qui se développe dans l'acide sulfurique concentré au contact d'une solution chloroformique de cholestérol [réaction de Salkowski (³)]. Comme dans le cas de la vitamine A, l'adsorption est la condition nécessaire du phénomène de coloration : l'élution par un solvant donateur d'électrons (pyridine, alcools, amines aliphatiques, par exemple) fait disparaître la teinte rouge.

Aussi admettrons-nous dans les deux cas que l'adsorption s'effectue par l'intermédiaire d'une des paires d'électrons de l'oxygène alcoolique (libre ou estérifié), ce doublet venant compléter un octet incomplet de l'argile (sextet) (⁴). Mais cette apparition d'une liaison semi-polaire entraîne un remaniement électronique au profit de l'oxygène, selon deux possibilités, qui, dans le cas du cholestérol, correspondent aux formules limites :

(*a*) R⁺ | Ō—[3 4 5] ↓ Argile ⊖ ↔ R—Ō | ⊕[3 4 5] ↓ Argile ⊖ (*b*)

Mais, sous l'état mésomère (*b*), la molécule de stérol sera le siège d'un phénomène de résonance supplémentaire, le carbone (4) voisin d'un carbone à octet disloqué, le (3), présentant lui-même un octet stable (effet alternatif). De ce fait le carbone (3) a tendance à retirer le doublet électronique de la liaison 4.5 pour doubler la liaison 3.4 et neutraliser ainsi le carbone (3) selon le schéma

(*b*) ⊕[3 4 5] ↔ [3 4] ⊕[5 6] (*b'*)

On peut attribuer à cette mésomérie la coloration rouge de la réaction de Salkowski : la double liaison 5.6 n'y participe pas, le dihydrocholestérol donnant également cette réaction.

Si maintenant l'on fait cesser la mésomérie, par addition d'alcool par exemple, la molécule de stérol se trouve pour ainsi dire *figée* sous l'une ou l'autre des formules limites envisagées. On peut donc s'attendre à retrouver des corps nouveaux après passage du cholestérol sur une argile acide. Or l'un

---

(²) *Journ. biol. Chem.*, 67, 1926, p. 753.

(³) *Zeits. physiol. Chem.*, 57, 1908, p. 523.

(⁴) Un autre réactif à octet incomplet, la solution concentrée de $SbCl^3$ fournit une coloration rouge analogue aux précédentes avec le cholestérol.

de ces corps, le plus important pondéralement, a été déjà identifié ([5]), mais sa formation était restée obscure. Les formules limites (*a*) et (*b*) l'expliquent aisément. Il s'agit de l'éther bi-cholestérylique (point de fusion 209°), qui, pour nous, résulte de l'union de l'ion négatif provenant de (*a*) avec l'ion positif de (*b*), une molécule de R—O—R, également neutre se formant par ailleurs :

(éther bicholestérylique) + R←$\overline{\text{O}}$—R (eau ou anhydride)

Mais, en préparant par le procédé de Bills et Mc Donald ([6]) cet éther-oxyde, nous l'avons trouvé souillé d'une impureté absorbant fortement l'ultraviolet à partir de $245^{m\mu}$. Nous avons pu identifier celle-ci au cholestadiène-3.5 [point de fusion 79° et maxima d'absorption à 229, 235 et $245^{m\mu}$ ([7])]. Nous pouvons même évaluer à 15-16 % la teneur en ce diène du produit brut recueilli sur l'argile. Sa formation correspond à un phénomène de prototropie à partir de la formule (*b'*) :

R—$\underline{\overline{\text{O}}}$|⊖ 3 4 H 5 ⊕ → R—$\underline{\overline{\text{O}}}$→H + (cholestadiène, 3.5)

Au moment où cesse la mésomérie, on voit qu'un proton quitte le carbone stable ([4]) et est accepté par l'anion R—$\underline{\overline{\text{O}}}$|$^{(-)}$ encore disponible. On remarquera que la genèse de ce diène est en tout point identique à celle de la vitamine A dite cyclisée à partir de la vitamine A ([8]).

Ainsi l'identification de l'éther bi-cholestérylique et du cholestadiène-3.5 dans les produits d'élution du cholestérol adsorbé sur une terre acide est une preuve irréfutable de la mésomérie dont ce dernier était le siège sur l'argile. La présence de ces deux corps nouveaux est le témoignage matériel de la réalité des divers états mésomères qui les ont précédés.

([5]) Bills et Mc Donald, *Journ. biol. Chem.*, 72, 1927, pp. 1 à 11.

([6]) *Journ. Biol. Chem.*, 68, 1926, p. 821.

([7]) Voir Schoeneimer et Evans, *Journ. biol. Chem.*, 114, 1936, p. 567, et L. F. Fieser, *The Chemistry of Natural Products related to Phenanthrène*, New-York, 1927 (2e édition) aux pages 282 et 362.

([8]) P. Meunier, R. Dulou et Mlle A. Vinet, *Comptes rendus*, 216, 1943, p. 907.

LITHOLOGIE. — *Sur quelques propriétés de la* brookite *dans les formations détritiques du Bassin Parisien.* Note de M[lle] **Solange Duplaix**.

La *brookite* est un minéral à la fois rare et facile à déterminer en grains microscopiques, grâce à ses belles couleurs d'interférence. On est donc tenté de rechercher si elle ne pourrait pas servir de *minéral caractéristique* dans les études de pétrologie sédimentaire. Un essai dans ce sens a d'ailleurs déjà été fait par M. L. Cayeux. Il m'a semblé utile de reprendre la question avec plus de détails.

Les gisements primaires de brookite, actuellement connus en France, sont confinés dans les Alpes, dans l'est du Massif Central et dans le Massif armoricain. Cependant, la découverte de la brookite dans les alluvions actuelles de la Haute-Vienne et de la Creuse, ainsi que dans les grès et psammites du Trias vosgien, me permet d'affirmer l'existence de tels gisements dans l'ouest du Massif Central et dans les Vosges. D'autre part certaines indications laissent supposer que des gisements primaires de brookite doivent exister dans le Massif ardenno-rhénan et dans l'ouest de l'Angleterre. Il en résulterait que tous les massifs hercyniens bordant le Bassin Parisien seraient susceptibles de fournir la brookite aux formations détritiques qui en proviennent.

Dans ces conditions il est nécessaire de rechercher si la brookite de ces diverses provenances peut être différenciée par quelques-uns de ses caractères :

Les résultats que j'expose ci-dessous sont basés sur l'étude de la brookite (81 grains) de 22 gisements sédimentaires différents, soit marins, soit continentaux; ceux-ci s'étagent du Crétacé inférieur à l'Actuel (sols et alluvions). Les grains ont été montés au baume du Canada et examinés au microscope. La valeur de l'angle 2V a été déterminée à l'oculaire micrométrique, étalonné sur des minéraux connus (l'erreur des mesures n'excède guère $\pm 1^\circ$). La lumière monochromatique était obtenue par des écrans rouge et vert.

Les *formes cristallines* sont assez souvent reconnaissables; l'aplatissement suivant h^1 invariable et permet de voir la bissectrice aigüe; les faces e^3 et $e^{1/3}$ toujours présentes, d souvent visible, m moins fréquente. *Clivages* : m ou g^1, ou les deux, constants; p très rare.

Couleur jaune plus ou moins foncée, quelquefois brune. J'ai trouvé un grain jaune verdâtre et un autre incolore. Certains cristaux, parfaitement frais d'aspect, sont inégalement colorés en taches jaunes et presque incolores; d'autres, altérés, jaunes aussi, mais incolores sur les bords ou au centre.

Pléochroïsme rare et très faible : le plus souvent, *ng*-jaune d'or, *np*-jaune citron. Les grains sont parfois bourrés d'*inclusions* noires opaques.

Dispersion très marquée : les deux cas décrits pour les brookites (¹) ont été observés : 1° croisement des plans des axes optiques, c'est le cas le plus général : rouge, parallèle à p; vert, parallèle à g^1 ($\rho > \nu$, cependant dans deux cas $\rho < \nu$); 2° plan des axes optiques parallèle à p, dispersion des axes $\rho > \nu$ (16 cas sur 50).

Le tableau ci-après est un essai de classement rationnel des brookites en fonction de leurs propriétés optiques diverses.

2V Lumière verte. Plans des A. O. croisés. Jaune.	Jaune et incolore fraîche.	Jaune et incolore altérée.	‖ p. Toutes nuances.	2V Lumière rouge. Plans des A. O. croisés. Jaune.	Jaune et incolore fraîche.	Jaune et incolore altérée.	‖ p. Toutes nuances.
12	20	16	10	26	26	26	29
14 (*)	12	16	14	28 (*)	23	21	28
18	16	12	12	26	21	22	26
12	12	12	12	25	23	26	26
–	18	–	10	–	23	–	27
–	12	–	10	–	26	–	27
–	10	–	19	–	23	–	25
–	12	–	16	–	26	–	29
–	19	–	–	–	25	–	–
Moy. : 14	Moy. : 14,5	Moy. : 14	Moy. : 12,8	Moy. : 26,3	Moy. : 24	Moy. : 23,8	Moy. : 27

(*) Le seul grain jaune-verdâtre rencontré.

Deux remarques s'imposent :

1° l'angle 2V est, en moyenne, plus grand pour le rouge et plus petit pour le vert pour les grains à A. O. parallèle à *p* (pour toutes les couleurs) que pour ceux à dispersion croisée;

2° l'angle 2V moyen semble varier pour le rouge [2] avec la coloration et l'état de conservation des grains. On pourrait, peut-être, avancer l'hypothèse que l'altération progressive du minéral se traduit, à la fois, par une décoloration (départ de fer) et par la diminution de l'angle des axes optiques (rouge). Cette hypothèse de décoloration accompagnant un séjour plus ou moins prolongé dans les formations détritiques et, peut-être, des remaniements successifs, serait conforme à l'opinion de H. B. Milner et ne serait nullement en contradiction avec les observations de L. Berthois [3] qui semble n'avoir étudié que les minéraux frais, non altérés, en gisement primaire.

En résumé, la brookite se rencontre fréquemment dans les formations détritiques du Bassin de Paris, mais toujours en faible quantité; elle semble être plus stable qu'on ne l'admet souvent car, dans les grès triasiques, son état de conservation est le même que dans les alluvions actuelles. Les caractères optiques des brookites que j'ai étudiées ne permettent pas, pour l'instant, de les relier à des gisements définis. Ceci, et le fait que les gisements primaires des brookites sont très répandus, n'autorise pas, dans l'état actuel de nos connaissances, à ériger la brookite en *minéral caractéristique* régional dans le Bassin Parisien.

---

(1) A. Lacroix, *Minéralogie de la France*, 3, 1901-1909, pp. 169-175.

(2) Par suite de la valeur inégale des écrans employés, les précisions de mesures pour le rouge sont meilleures que pour le vert; seules les valeurs pour le rouge sont considérées,

(3) *Mém. Soc. Géol. et Min. de Bretagne*, 2, 1935, p. 19.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Les phosphates et l'osmose.*
Note (¹) de M. Lucien Plantefol, transmise par M. Marin Molliard.

L'étude comparée des phénomènes d'osmose et d'imbibition fournis par la série des phosphates et l'acide phosphorique apporte une confirmation très nette à la théorie de l'osmose que j'ai exposée précédemment; elle montre comment la loi de Pfeffer-van't Hoff ne saurait être applicable au cas des parois osmosantes colloïdales.

Les résultats expérimentaux ci-après ont été obtenus par osmose au travers d'un disque de *Laminaria flexicaulis*, de 24^{mm} de diamètre, séparant, de 300^{cm^3} d'eau, 12^{cm^3} de solution titrée; la grandeur du mouvement osmotique est mesurée par le déplacement du ménisque dans un tube vertical de 4^{mm} de diamètre.

Le phénomène osmotique étudié est bien défini en grandeur : par exemple, pour les cinq expériences réalisées avec une solution M de PO^4H^3 et des Laminaires provenant de récoltes différentes, les élévations de niveau produites au bout de 24 heures sont, en millimètres, 161, 168, 168, 169, 179.

Les écarts sont toutefois beaucoup plus considérables :

1° quand on utilise des solutions moins concentrées : avec PO^4H^3, sol. 0,2 M, dont l'effet osmotique est moins important, pour 24 heures, 55, 95 et 135^{mm};

2° dans des conditions de temps différentes : au cours des premières heures, le mouvement d'eau s'installe plus ou moins vite (dans les cinq expériences avec PO^4H^3, sol. M, après 6 heures, les élévations de niveau s'échelonnent entre 63 et 91^{mm}); de grandes différences se réalisent surtout quand le mouvement osmotique va prendre fin et que, plus ou moins tôt, le déplacement du ménisque va s'inverser (PO^4H^3, sol. M, 48 heures : les cinq valeurs vont de 147 à 240^{mm}). La fin du phénomène ascensionnel se produit après des temps divers (PO^4H^3, sol. M, de 26 à 95 heures) et après des ascensions plus ou moins grandes (de 170 à 350^{mm}). Ces différences sont dues dans certains cas à des altérations de la paroi, dans d'autres à la différence d'épaisseur des thalles (de 0,5 à 1^{mm} environ).

Les comparaisons les plus nettes, qu'on puisse établir entre deux phénomènes osmotiques réalisés avec des substances différentes dans des conditions données, portent sur deux grandeurs : le niveau maximum atteint (exprimé en millimètres), la vitesse moyenne du mouvement d'eau pour les 24 heures du début de l'expérience (millimètres d'ascension par heure).

L'action imbibante ou désimbibante de la solution est mise en évidence par séjour d'un fragment de thalle de surface fixe dans la solution : la variation de poids est déterminée après 24 heures. Les phosphates à concentrations suffisantes gélifient le thalle de l'Algue, ce qui rend une mesure précise particulièrement difficile. Les imbibitions sont exprimées en parties d'eau pour

---

(¹) Séance du 12 juillet 1943.

100 parties sèches, l'imbibition normale du thalle dans l'eau distillée étant de l'ordre de 1400 à 1500 % secs. Les variations d'imbibition sont exprimées en employant les mêmes unités.

Le tableau suivant indique les valeurs expérimentales fournies par les divers phosphates de potassium et l'acide phosphorique à la concentration 0,05 M.

0,05 M.	Osmose. Maximum atteint.	Osmose. Vitesse moyenne 24 heures.	Imbibition. Eau pour 100 parties sèches.	Imbibition. Variation.
PO^4H^3..........	44	1,6	1000	— 450
PO^4H^2K........	312	4,3	1660	+ 210
PO^4HK^2.........	680	10,5	3080	+1630
PO^4K^3..........	900	9,8	3850	+2400

Ainsi le phénomène d'imbibition, qui s'accompagne pourtant d'une distension du thalle, a pour effet de favoriser le phénomène osmotique. Cette relation entre les deux phénomènes se manifeste par d'autres rapprochements. Les trois phosphates sont capables de fournir des mouvements osmotiques comparables et très importants si l'on utilise des concentrations convenables : PO^4H^2K, M; PO^4HK^2, 0,1 M; PO^4K^3, 0,05 M; les imbibitions qui se produisent au contact de ces solutions sont du même ordre de grandeur.

Concentration................		0,01 M.	0,05 M.	0,1 M.	0,2 M.	M.	3 M.
Osmose, maximum atteint.	PO^4H^2K...	39	312	408	588	>1000	>1000
	PO^4HK^2...	253	680	>1000	–	–	–
	PO^4K^3.....	300	900	–	–		–
Osmose, vitesse moyenne.	PO^4H^2K...	1	4,3	6,8	7,5	25,4	18,8
	PO^4HK^2...	2,2	10,5	13,12	–	–	
	PO^4K^3.....	5	9,8	–		–	
Variation d'imbibition.	PO^4H^2K...	+ 50	+ 210	+ 230	+250	+2600	+3000
	PO^4HK^2...	+100	+1630	+2500	–	–	–
	PO^4K^3.....	+400	+2400	–	–	–	–

Il n'y a cependant pas, entre les grandeurs de l'osmose et de l'imbibition, un parallélisme absolu ; au delà d'une concentration optimum, l'osmose est moins forte; par exemple, avec PO^4H^2K, l'osmose est moins forte et la vitesse s'abaisse quand la concentration dépasse M.

Ces résultats établissent donc les faits suivants : L'osmose réalisée au travers d'une paroi imbibable et perméable à la substance dissoute n'est pas proportionnelle à la pression osmotique de la solution osmosante. Elle est, au contraire, en relation étroite avec les variations d'imbibition que présente la paroi sous l'action de la solution utilisée.

PHARMACODYNAMIE. — *Cessation spontanée des effets inhibiteurs de l'adrénaline aussi bien sur le colon que sur l'intestin grêle du Cobaye sans destruction de l'adrénaline.* Note de Mlle **Marcelle Beauvallet**, présentée par M. Marc Tiffeneau.

Dans une précédente Note ([1]), après avoir rappelé que Straub puis divers auteurs ont proposé de ranger l'adrénaline parmi les poisons potentiels, c'est-à-dire parmi les poisons dont l'action physiologique peut cesser malgré leur présence constante au niveau du substrat, nous avons nous-même constaté que, vis-à-vis de l'intestin grêle isolé du Cobaye, l'adrénaline se comporte bien comme un poison *potentiel* puisque ses effets inhibiteurs cessent malgré la présence persistante du poison dans le bain extérieur, cette persistance de l'adrénaline étant due à la libération par l'intestin de substances qui empêchent sa destruction.

Il n'en subsiste pas moins une certaine discordance entre nos conclusions et celles émises antérieurement par J. Lavollay ([2]). Cet auteur, expérimentant sur le colon isolé de Cobaye, a pu conclure que le retour spontané de l'intestin à sa position initiale tient, non point à une insensibilité acquise de l'intestin à l'adrénaline, mais au simple fait que le poison a été détruit, si bien que le milieu qui le contenait est devenu sans effet. Aussi avons-nous cru devoir reprendre nos expériences non plus sur l'intestin grêle, mais sur le colon du Cobaye.

Aux *concentrations faibles* (10^{-9} et même parfois 10^{-10}), l'adrénaline produit une baisse de tonus; puis celui-ci remonte en quelques minutes à son niveau initial et le dépasse même souvent. Si l'on a eu soin d'empêcher l'oxydation de l'adrénaline du bain, soit dans les conditions déjà signalées par nous ([1]), soit en ajoutant au tyrode de l'acide ascorbique (20^{mg} à 25^{mg} par litre), on constate que la baisse de tonus est plus durable; mais on peut, sinon toujours, du moins fréquemment, observer un retour spontané au tonus initial. Nous avons alors recherché chaque fois la présence de l'adrénaline dans le bain et, dans un certain nombre de cas, nous avons pu vérifier biologiquement cette présence. Donc, aux faibles concentrations, la cessation spontanée des effets inhibiteurs de l'adrénaline peut s'observer sur le colon comme sur l'intestin grêle du Cobaye.

Avec les *concentrations plus fortes* (10^{-8}), on observe une baisse importante de tonus accompagnée d'un arrêt brusque mais passager du péristaltisme. Puis, après quelques minutes, les contractions apparaissent et peuvent soit reprendre leur amplitude primitive, soit rester plus petites ou au contraire devenir plus grandes. Là encore, si l'oxydation de l'adrénaline n'est pas empêchée, la

---

([1]) *Comptes rendus*, **214**, 1942, p. 747.

([2]) *Ibid.*, **214**, 1942, p. 287.

baisse de tonus ne dure que quelques minutes et le tonus, non seulement revient toujours à son niveau initial, ce qui est incontestablement dû en grande partie à la destruction du poison, mais dépasse parfois ce niveau, ce qui implique une réaction antagoniste du substrat. Si, au contraire, l'on empêche cette oxydation par les procédés indiqués ci-dessus, on peut parfois observer, avec la concentration de 10^{-8}, une légère montée du tonus, bien que le taux de l'adrénaline reste à peu près inchangé, mais sans retour complet au niveau initial. Ajoutons enfin qu'aux concentrations plus élevées (10^{-7} et 10^{-6}) il n'y a jamais de remontée appréciable de tonus et de retour au tonus initial.

Ainsi, bien que le retour spontané du tonus à sa valeur initiale, malgré la présence constante de l'adrénaline soit plus rarement observable sur le colon que sur l'intestin grêle du Cobaye, on peut cependant se placer dans des conditions telles que ce retour puisse avoir lieu.

La théorie de l'adaptation émise par MM. Tiffeneau et Scheiner, pour expliquer la cessation des effets dans le cas des poisons potentiels, peut donc s'appliquer aussi bien au colon qu'à l'intestin grêle du Cobaye.

D'ailleurs J. Lavollay semble invoquer partiellement une même hypothèse lorsque, après avoir constaté la cessation des effets de l'adrénaline, c'est-à-dire après le retour du tonus aux taux initial, il observe que ce taux est souvent dépassé et explique ce fait par une réaction secondaire de l'organe. Il montre en outre que ce dépassement n'est pas dû à une propriété acquise par le bain et qui serait attribuable soit à un produit de destruction de l'adrénaline, soit à la diffusion d'une substance provenant de l'organe. Nous sommes sur ce point parfaitement d'accord avec J. Lavollay. Ainsi, bien que ne faisant pas intervenir de réaction antagoniste pour expliquer le retour du tonus à son niveau initial, J. Lavollay n'hésite pas à recourir à cette réaction pour expliquer que ce niveau est souvent dépassé.

Il nous paraît alors que, si cette réaction est susceptible de se développer après que l'adrénaline a disparu, il n'y a aucune impossibilité à ce qu'elle commence à se manifester alors qu'il se trouve encore du poison dans le bain.

Nous pouvons donc confirmer nos constatations antérieures et conclure que la cessation spontanée des effets de l'adrénaline peut avoir une double cause : l'une, banale, attribuable à la destruction du poison; l'autre, curieuse et encore imparfaitement expliquée, consistant probablement en une réaction d'adaptation du substrat.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur une méthode d'oxydation de la catéchine en cyanidol. Applications de cette réaction.* Note de MM. **Jean Lavollay** et **Michel Vignau**, présentée par M. Maurice Javillier.

Les pigments anthocyaniques des plantes, les colorants flavoniques et les substances catéchiques sont étroitement apparentés. Dans la nature les flavonols accompagnent généralement les anthocyanidols (Rose, Bleuet), la

catéchine voisine avec le quercétol (*Acacia catechu*). L'attention a été attirée spécialement sur ces substances depuis que Szent-Györgyi a considéré des dérivés de la flavanone (IV) comme doués des propriétés de la vitamine P et depuis que de telles propriétés ont été trouvées aux flavonols et à la catéchine ([1]). Du point de vue chimique on peut admettre que ces substances dérivent les unes des autres, par oxydation ou par réduction de l'hétérocycle. C'est ainsi que l'on peut classer, dans l'ordre croissant d'oxydation, la catéchine (I), le cyanidol (II), le quercétol (III) :

(I)

(II)

(III)

(IV)

(V)

Le passage de (III) à (II) s'effectue facilement par réduction au moyen de l'hydrogène naissant; la réduction de (II) en (I) a été réalisée par catalyse (Freudenberg). Un degré d'oxydation intermédiaire entre (I) et (II) a été mis en évidence par Kuhn et Winterstein ([2]), il s'agit du leucocyanidol (V) préparé par réduction du cyanidol en solution pyridinée au moyen de poudre de zinc et d'acide acétique. A l'exception de cette dernière substance qui est autoxydable et se transforme à l'air en cyanidol, le passage d'un groupe à l'autre par oxydation est beaucoup plus difficile.

La transformation (II) → (III) n'a pas été réalisée. L'oxydation de la catéchine (I) en cyanidol (II) n'a été effectuée qu'en 1935 par Appel et Robinson ([3]), opérant sur le dérivé tétraméthylé de la catéchine. Les auteurs

([1]) Voir la bibliographie *in* J. Lavollay, *L'autoxydation des diphénols, en particulier de l'adrénaline. État actuel du problème de la structure et du rôle fonctionnel de la vitamine* P, Paris, 1942.

([2]) *Ber. d. chem. Ges.*, 65, 1932, p. 1742.

([3]) *J. Chem. Soc.*, 1935, p. 426.

réussirent l'oxydation au moyen du brome, en solution dans le dioxane; la présence de peroxydes dans le dioxane est indispensable à la réaction. Le produit obtenu se révéla, après déméthylation, comme identique au cyanidol.

Nous avons trouvé que l'oxydation de la catéchine en cyanidol est réalisable *directement*, sans qu'il soit nécessaire d'en protéger les OH phénoliques. Il suffit d'opérer dans l'acide sulfurique concentré en utilisant comme agent d'oxydation l'un des suivants $(SO^4)^3Fe^2$, $Fe(CN)^6K^3$, CuO, MnO^2, ClO^3K, IO^3K, $S^2O^8K^2$ etc. Cette réaction peut être effectuée facilement sur une solution acétonique de catéchine placée dans un tube à essai, en versant contre la paroi du tube un égal volume d'acide sulfurique concentré tenant en solution un peu de supersulfate de potassium ou de perborate de sodium. (20^{mg} de catéchine dans 2^{cm^3} d'acétone; 20^{mg} de persulfate de potassium dans 2^{cm^3} d'acide sulfurique).

On mélange brusquement les deux couches; une coloration rouge violet intense se développe. On laisse reposer 5 minutes. On dilue alors avec précaution en ajoutant 50^{cm^3} d'eau par petites fractions et en refroidissant énergiquement lors de chaque apport; puis on extrait le colorant au moyen de 10^{cm^3} d'alcool isoamylique. La solution amylique est lavée plusieurs fois à l'eau pour la débarrasser de son acidité. On obtient une solution amylique rouge violet de cyanidol, caractérisé par les réactions suivantes : 1° par agitation avec une solution sodique, la phase aqueuse se colore en vert puis en jaune; 2° avec l'acétate de sodium, en bleu violet; 3° avec le carbonate de sodium, en bleu franc puis en vert, virage au rouge par addition de ClH; 4° par addition de trois volumes d'alcool éthylique et de $FeCl^3$, coloration bleu franc; 5° par addition d'un volume d'alcool éthylique, de trois volumes d'eau et de $FeCl^3$, coloration bleu vert.

La réaction d'oxydation de la catéchine en milieu sulfurique constitue une méthode de synthèse de l'anthocyanidol correspondant. Pratiquée sur la catéchine ou sur l'épicatéchine, elle conduit au cyanidol. C'est une confirmation de l'identité de structure de ces composés.

Nous utilisons la formation de cyanidol pour la recherche et la caractérisation des catéchines dans les milieux naturels. C'est la seule réaction spécifique. Notre réaction porte en elle le principe d'un dosage colorimétrique des catéchines.

Elle permettra, pensons-nous, de caractériser facilement les différents produits catéchiques naturels, puisque sa mise en œuvre ramène le problème à celui de l'identification des anthocyanidols correspondants, dont les propriétés sont déjà bien connues.

A 15^h35^m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 15^h45^m.

A. Lx.